

© 1989 ISIJ

技術報告

無方向性電磁鋼板の絶縁皮膜特性に及ぼすポリ アクリロニトリル及びアクリルの添加効果

前田靖治*・若林耕二*²・増原憲一*・片山喜一郎*³

Effect of Polyacrylonitrile (PAN) and Acrylic Emulsion (AE)-addition on the Properties of Insulating Coating for Non-oriented Electrical Steel Sheets

Yasuharu MAEDA, Kouji WAKABAYASHI, Ken-ichi MASUHARA and Kiichiro KATAYAMA

Synopsis:

In order to improve the characteristics of an insulating coating, addition of PAN and AE as resin components was investigated.

The results were as follows.

In the insulating coating with PAN and AE film defects such as fine crater were not found. On the contrary the coating without PAN easily formed film defects.

It is supposed that PAN remains as particles even at drying temperature because of its high melting point and as a result, water which causes film defects vaporizes and escapes easily from the interior of the coating.

A proper composition of PAN was found to be 25-75wt% of resin in the coating. Addition of PAN in this composition range, improves the corrosion resistance, TIG weldability, the interlaminar resistance, etc. of the coating.

Poor punchability was perceived by single application of PAN, however excellent punchability was obtained by PAN/AE mixture.

Key words: electrical steel; insulating coating; polyacrylonitrile latex; acrylic emulsion; chromic acid; boric acid; interlaminar resistance; TIG weldability; punchability; corrosion resistance.

1. 緒 言

無方向性電磁鋼板は電動機や発電機の鉄心に用いられるもので、特に S-30 級以下の低グレード電磁鋼板は家庭用電化製品をはじめとする電気機器の目ざましい発展に伴い、その消費量は増大している。

これら低グレード電磁鋼板は絶縁皮膜処理されたものが大部分で、その絶縁皮膜は電磁特性として、渦電流の発生を抑止し、鉄損値を向上させるために薄膜で所定の層間絶縁抵抗を有すること、加工特性として所定の形状に打ち抜き多数積層して鉄心をつくる場合、金型の摩耗を抑える必要があり、打抜き性の向上および溶接性に問題のないことが要求される。

また、打ち抜かれた鋼板の加工歪みを除去し、磁気特性を回復するために行われる歪み取り焼鈍において密着せず耐ステッキング性に優れていること、更に耐食性、耐冷媒性、耐油性などの諸特性が使用環境上必要な特性として要求される。

現在、これらの要求特性を満足するものとしては、無機質成分と樹脂成分とから成る複合系皮膜が開発され主流をなしていると言える¹⁾。筆者らはこの複合系皮膜において、既存の無機質成分(CrO₃-MgO-H₃BO₃)水溶液に樹脂成分として、ポリアクリロニトリル(PAN)水分散体とアクリルエマルジョン(AE)とを添加した各種組成物について、性状と諸特性を調べ、これらの性状および諸特性の改善に主眼をおき検討した。

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 10 月 27 日受付 (Received Oct. 27, 1988)

* 日新製鋼(株)新材料研究所 (New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Kouyashinmachi Ichikawa 272)

*² 日新製鋼(株)加工技術センター (Forming Technology Development Center, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 日新製鋼(株)市場部 (Marketing & Technical Service Dept., Nisshin Steel Co., Ltd.)

2. 実験方法

実験に用いた絶縁皮膜組成物は無機質成分と樹脂成分とから成る複合系であり、無機質成分の比率を一定に固定し、樹脂成分を PAN と AE との比率で調整した。この時の PAN および AE の添加量が塗装性や乾燥条件などの製造条件に与える影響について調べた。

また、これらの組成物を S-50 クラス (JIS C2554) の電磁鋼板 (板厚 0.5 mm) に皮膜量が 1.0 g/m^2 から 1.2 g/m^2 になるようにロールコートした。絶縁皮膜組成物を塗装した塗装板を到達板温度を指標に乾燥した後、層間絶縁抵抗、連続打抜き性、溶接性、耐食性などの諸特性を調査し、PAN および AE の適正添加量について検討した。

2.1 絶縁皮膜組成物

CrO_3 , MgO , H_3BO_3 , グリセリン, 界面活性剤から成る水溶液に樹脂成分を添加した。樹脂成分の添加量を一定とし、この範囲内で AE 単独あるいは PAN 単独または両者を混合添加し、Table 1 に示す 6 水準の組成物を調合した。Table 2 に使用した PAN 水分散体の一般的特性を、Photo. 1 には鋼板上で塗布乾燥した場合の PAN 粒子の形態を示した。

2.2 絶縁皮膜組成物および絶縁皮膜の試験方法

Table 1 の組成物および塗装後の絶縁皮膜について次の方法で特性を調べた。

2.2.1 組成物の発泡性

蓋付きシリンダーに組成物を 100 ml 入れ、1 min 攪拌後、液上層部の発泡量を読みとった。

Table 1. Composition of insulating coating solution.

Basic composition (g/l)		Resin composition (wt%)
CrO_3	150	: Resin 75 → <1> AE/PAN : 100/0 <2> AE/PAN : 95/5 <3> AE/PAN : 75/25 <4> AE/PAN : 50/50 <5> AE/PAN : 25/75 <6> AE/PAN : 0/100
H_3BO_3	50	
MgO	45	
Glycerine	30	
(Reducing agent)		
Surface-active agent	0.3	

Table 2. General properties of polyacrylonitrile.

Items	Properties
Composition	Acrylonitrile copolymer
Shape of particle, particle size	Spherical, 0.2~0.4 μm
Specific gravity	1.14~1.18
pH	6~7 (Dispersion)
Heat resistance	Good
Weatherability	Good
Chemical resistance	Good (Especially acid and alkalis)
Solvent resistance	Insoluble in general solvent
Glass transition temperature	105°C
Melting point	Thermal decomposition at 320°C no obvious melting point

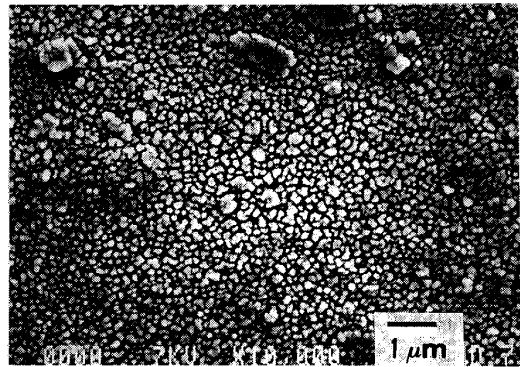


Photo. 1. SEM image of PAN particle on coated steel.

2.2.2 絶縁皮膜成分の溶出性

試験片 (5 cm×5 cm, 1 枚) を沸騰水 100 ml 中に 1 h 浸漬し、溶出した皮膜成分 (Cr, B, Mg) を定量分析した。

2.2.3 層間絶縁抵抗

JIS C2550 の方法で測定した。

2.2.4 連続打抜き性

鋼帯による連続打抜き試験において、打抜き試験片のかえり高さが 50 μm に達するまでの打抜き回数で評価した。プレス: 三井精機製 P-18 型高速自動プレス, 打抜き条件: ストローク数 500 spm, 打抜き形状 5 mmφ の円板, クリアランス 6%, 金型 SKD-11.

2.2.5 溶接性

塗装板 100 枚を積層した試験片の側面を TIG 溶接し、この時形成されたビード形状およびブローホールの有無を観察して良好な溶接が可能な最大溶接速度で評価した。溶接機: 大阪変圧器製アルゴ 500-K 型 TIG 溶接機, 溶接条件: 電流 120A, 溶接速度 80 cm/min および 100 cm/min, 電極径 2.4 mm.

2.2.6 密着性

絶縁皮膜の塗装板を 5R-180° 曲げ, 3R-180° 曲げ, 4 t, 2 t 折り曲げ後セロテープはく離し、皮膜の転写状態ではく離のないもの、はく離面積が 5% 以下のものおよびはく離面積が 5% 以上のものの三段階で区分) 密着性を評価した。

2.2.7 耐熱性

絶縁皮膜の塗装板 10 枚を積層し、これに 20 kg/cm^2 の荷重を加え 750°C で 2 h, N_2 雰囲気中で加熱後ステッキングの有無および表面状態を SEM で観察した。

2.2.8 耐食性

湿潤試験 (湿度 98%, 温度 49°C) 48 h 後および塩水

噴霧試験 (JIS Z2371) 7 h 後における赤錆発生量で評価した。

2・2・9 耐冷媒性

試験片 (25 mm×100 mm, 10 枚) を Fig. 1 に示すようにオートクレーブ内にセットした冷凍機油 (ISO VG46) 中に浸漬し, さらに冷媒 R-22 (JIS K1517) を封入し, 150°C で 168 h 加熱後次の測定を行った。

試験片: 絶縁皮膜の密着性

冷凍機油: 皮膜成分の溶出量の分析, 色調変化 (ASTM 簡易比色法), 粘度 (JIS K2283), 酸価 (JIS K2501), ケン化価 (JIS K2503)。

冷媒: R-22 (CHF_2Cl) の分解により生じた Cl 量の分析 (蒸留水捕集チオシアン酸第二水銀吸光度法)。

2・2・10 耐油性

試験片 (25 mm×100 mm, 5 枚) を 2 号絶縁油 (JIS C2320) 中に浸漬し, 120°C で 72 h 加熱試験後, 絶縁皮膜の密着性を評価した。

3. 結果および考察

3・1 絶縁皮膜の乾燥条件

絶縁皮膜の乾燥条件を設定するため測定した, 樹脂成

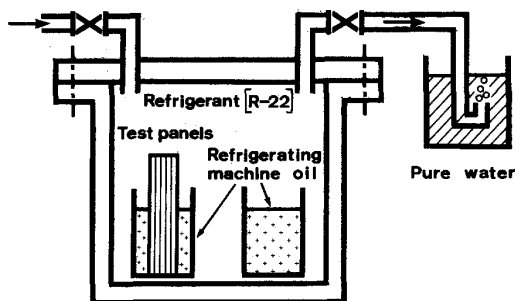


Fig. 1. Setting of test panels in the refrigerant test.

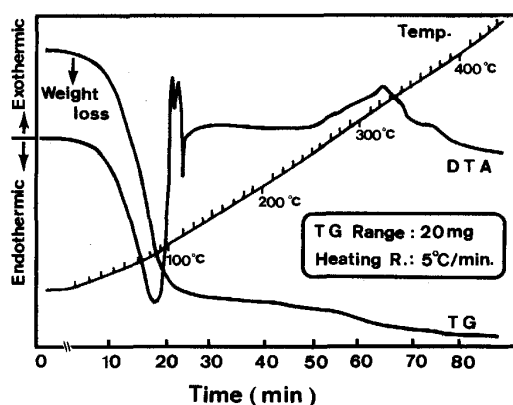


Fig. 2. TG and DTA curves of insulating coating solution (AE/PAN=100/0).

分が AE 単独系 (AE/PAN: 100/0) の場合の絶縁皮膜組成物の熱分析結果を Fig. 2 に示す。約 100°C 付近で還元剤であるグリセリンが酸化燃焼し, 260°C 付近からアクリル樹脂が酸化分解することが分かる。

また Fig. 3 は樹脂成分が AE 単独系 (AE/PAN: 100/0) の場合の絶縁皮膜の塗装板を沸騰水中に 1 h 浸漬した時の絶縁皮膜成分の溶出量を示す。全 Cr の溶出量は到達板温度が 230°C 以下で多く, 245°C 以上で著しく減少する。さらに B, Mg の溶出量は 230°C 以下と 370°C 以上で多く, 245°C から 320°C の範囲内で少ない傾向を示している。これらの結果と乾燥後の色調および別に行った耐食性試験結果などから, 絶縁皮膜の乾燥温度は到達板温度で 260°C から 320°C の範囲内が適正であると考えられ, 本実験では 300°C ± 5°C に設定した。

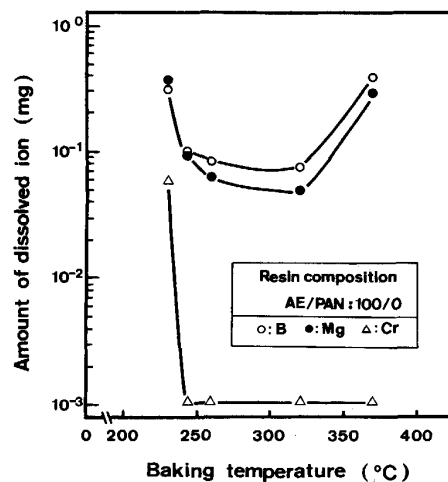


Fig. 3. Relation between baking temperature and amount of dissolved ion from the insulating coating into boiling water.

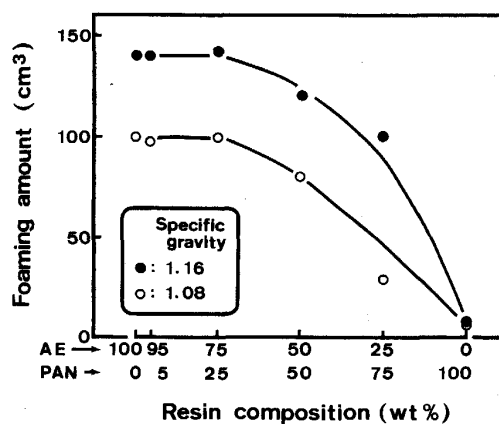


Fig. 4. Relation between composition of insulating coating solution and foaming amount.

3・2 PAN および AE の添加効果

絶縁皮膜組成物中の樹脂成分組成 (AE/PAN 比) と発泡性との関係を Fig. 4 に示す。発泡量は PAN 量の増加とともに減少する。これは PAN の水分散体が乳化剤や分散剤を含有していないためであり、また組成物を希釈することによっても発泡性を低下させることができる。発泡性の高い組成物を用いてロールコートし、乾燥すると Photo. 2 に示すような大型のクレーターを生じ皮膜欠陥となる。

Fig. 5 は樹脂成分が PAN 単独系 (AE/PAN : 0/100) の組成物の熱分析結果を示す。約 100°C 付近でグリセリンが酸化燃焼し 360°C 付近から PAN の酸化分解が認められる。このことは PAN が Fig. 2 に示すアクリル樹脂に比べ耐熱性に優れていることを示唆している。

さらに、Fig. 6 は絶縁皮膜塗装板の到達板温度と FT-IR 分析における PAN およびアクリルの特性吸収ピークの関係を示す。樹脂成分が AE 単独の場合、到達板温度が 260°C から 370°C になるとアクリルに帰属する $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) のピークがほとんど認められなくなるが、樹脂成分が PAN 単独系では到達板温度による $\nu_{C=N}$ (2240 cm^{-1}) の吸収強度の変化はほとんど

認められない。これは PAN の耐熱性がアクリル樹脂に比べ優れていることを示しており、この傾向は絶縁皮膜組成物の熱分析結果と一致している。

また Photo. 3 は樹脂成分が AE 単独系と AE/PAN 複合組成の絶縁皮膜の SEM 像を示す。AE 単独系の場合絶縁皮膜に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細クレーターが多数認められる。これに対し樹脂成分が AE/PAN 複合組成の場合

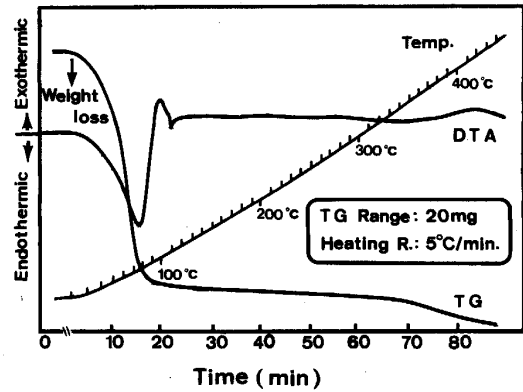


Fig. 5. TG and DTA curves of insulating coating solution (AE/PAN=0/100).

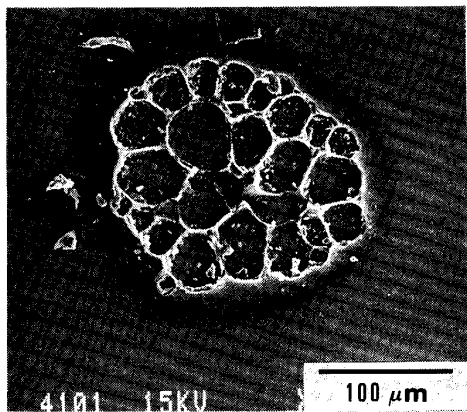


Photo. 2. Appearance of insulating coating (AE/PAN : 100/0).

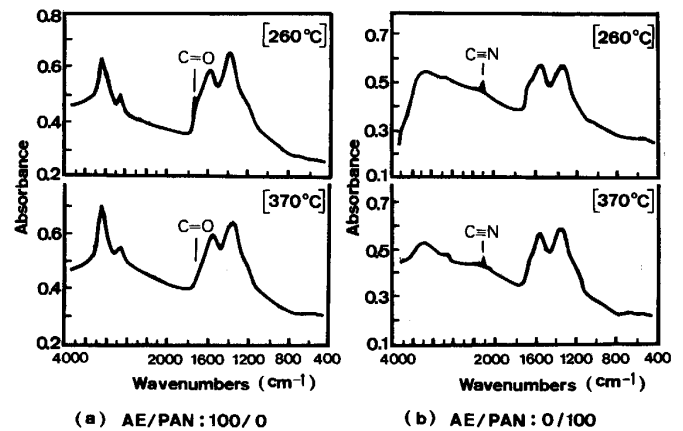


Fig. 6. Change of FT-IR spectra of PAN and AE with the baking temperature of insulating coatings.

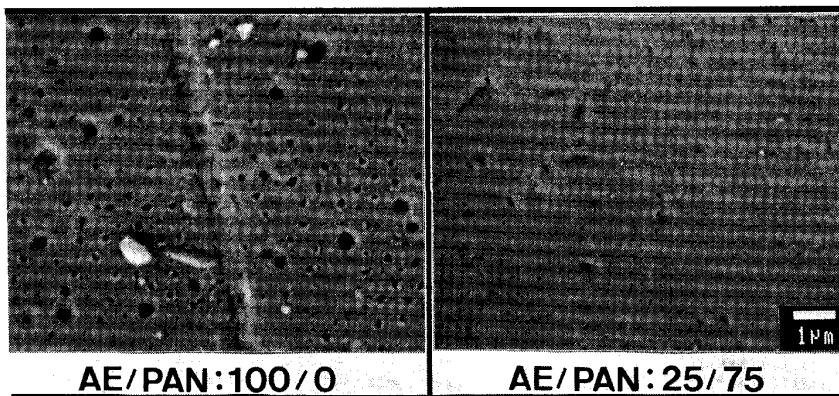


Photo. 3. Influence of AE/PAN ratio on the microstructure of insulating coatings.

PAN 粒子によると思われる微細な突起が皮膜表面に生じるが、微細クレーターはまったく認められない。これは絶縁皮膜組成物中の樹脂粒子の乾燥過程における成膜挙動の違いによると考えられる。

すなわち、乾燥過程において水の蒸発とともに樹脂粒子は相互に接近し最密または擬最密状態充てんされ、その空隙は界面活性剤および無機塩を溶解した水で満たされる²⁾。さらに乾燥が進むと水は蒸発し樹脂粒子の接触が起こり、乾燥温度が樹脂粒子の熔融温度より高くなると樹脂粒子は変形し融着して連続皮膜を形成する。

しかし、絶縁皮膜組成物の乾燥は室温から到達板温度 260°C から 320°C まで短時間で加熱されるため、樹脂成分が AE 単独系の場合にはアクリル樹脂粒子が短時間で溶融し融着を開始する。このため皮膜内部の水蒸気は十分蒸発しないまま皮膜形成過程の後期を迎え、取り残された水蒸気は蒸気圧の上昇により皮膜外に突出し、皮膜欠陥としての微細クレーターを多数形成すると考えられる。

これに対し樹脂成分が AE/PAN 複合組成の場合、PAN 粒子が均一に分散しており、また乾燥過程の後期においても PAN 粒子が実質的に粒子状態を維持していると考えられる³⁾。このため皮膜内部の水蒸気は比較的容易に皮膜外に放散され、微細クレーターは形成されないものと考えられる。

3.3 絶縁皮膜の特性

3.3.1 絶縁皮膜成分の溶出性

Fig. 7 は樹脂成分組成と沸騰水中での絶縁皮膜成分溶出量との関係を示す。PAN 量が 25% から 75% の範囲において、B, Mg など皮膜成分の溶出が著しく少ない。

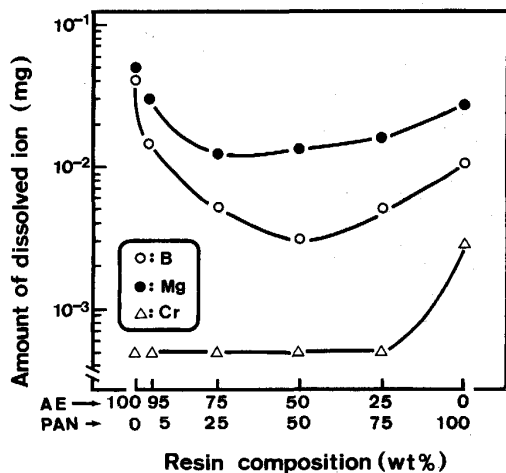


Fig. 7. Relation between composition of insulating coatings and amount of dissolved ion into boiling water.

これはアクリル樹脂量が過多になると絶縁皮膜に微細クレーターが形成されるため、逆に PAN の添加量が過多になると PAN 粒子間にバインダーとしての溶融アクリル樹脂が不足し成膜性が低下するためと考えられる。

3.3.2 層間絶縁抵抗

樹脂成分組成と層間絶縁抵抗との関係を Fig. 8 に示す。樹脂成分が AE 単独系では層間絶縁抵抗は約 30 $\Omega\text{-cm}^2/\text{枚}$ であるが、PAN の添加によって 50 $\Omega\text{-cm}^2/\text{枚}$ から 60 $\Omega\text{-cm}^2/\text{枚}$ まで急激に増加する傾向があり、その後は PAN 添加量の増加とともに層間絶縁抵抗も徐々に増加する。

PAN の増加による層間絶縁抵抗の上昇は、アクリル樹脂粒子に比べ PAN 粒子の硬度が高いこと、絶縁皮膜表面に PAN 粒子による均一な突起を形成すること、さらに、PAN の添加によって微細クレーターが形成されず、正常な絶縁皮膜が形成されるためと考えられる。

3.3.3 連続打抜き性

連続打抜き性試験結果を Fig. 9 に示す。連続打抜き

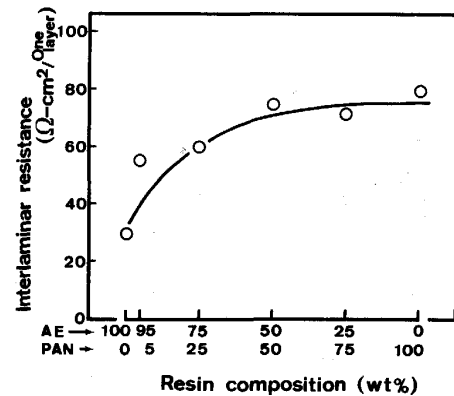


Fig. 8. Relation between composition of insulating coatings and interlaminar resistance.

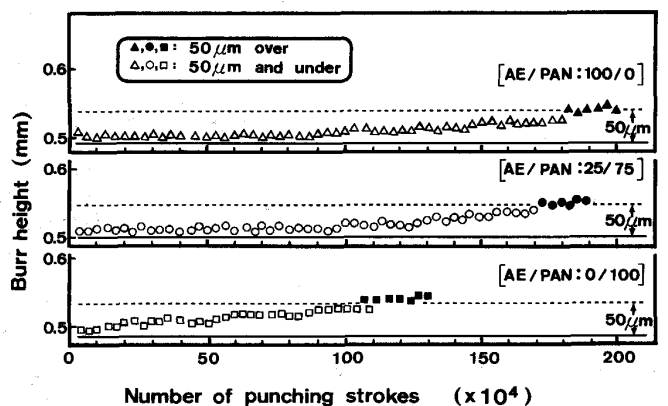


Fig. 9. Influence of PAN and AE addition on the punchability of coated steel strip.

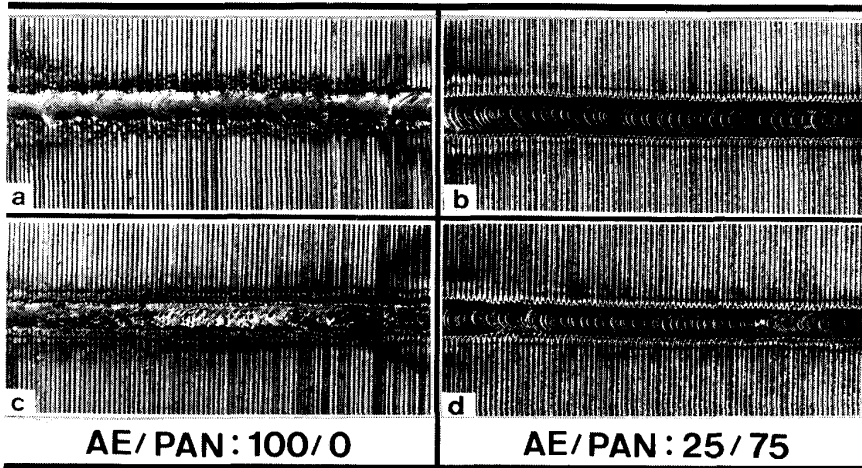
試験において、かえり高さが $50\ \mu\text{m}$ をこえる打抜き回数は、樹脂成分が AE 単独系の場合は約 180 万回、PAN 単独系の場合 100 万回、また樹脂成分が AE/PAN 複合組成の場合 170 万回の打抜き性を示した。この結果から、樹脂成分が PAN 単独系では他の樹脂成分系に比べ打抜き性が著しく劣るが、AE/PAN 複合組成にすることにより優れた打抜き性が得られ、打抜き性には AE の効果が大きいことがわかった。なお、

無機質成分と樹脂成分とから成る複合系皮膜の打抜き性は通常 100 万回程度とされている⁴⁾。

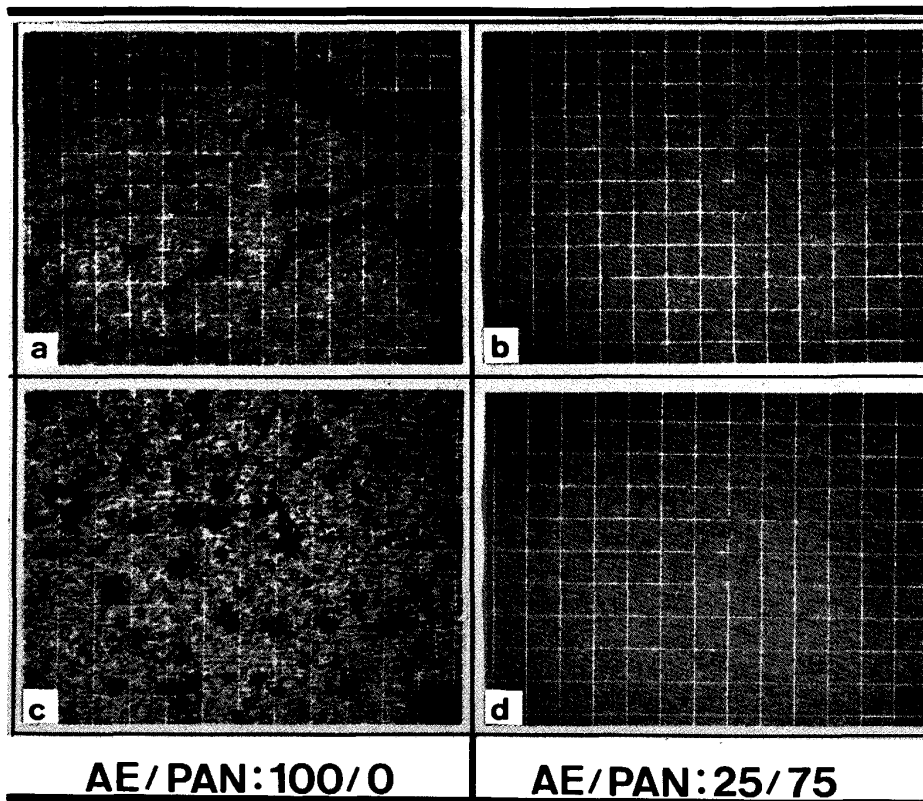
3.3.4 溶接性

TIG 溶接後の外観写真を Photo. 4 に示す。樹脂成分が AE/PAN 複合組成のものはビード形状が正常で、しかもブローホールも認められない。

しかし樹脂成分が AE 単独系の場合はビード形状が劣り、しかも溶接速度が $100\ \text{cm/min}$ の条件ではブロー



a, b : Welding speed $80\ \text{cm/min}$
c, d : Welding speed $100\ \text{cm/min}$
Photo. 4. Relation between composition of insulating coatings and TIG weldability.



a, b : Salt spray test
c, d : Humidity cabinet test

Photo. 5. Appearances of specimen after salt spray test and after humidity cabinet test.

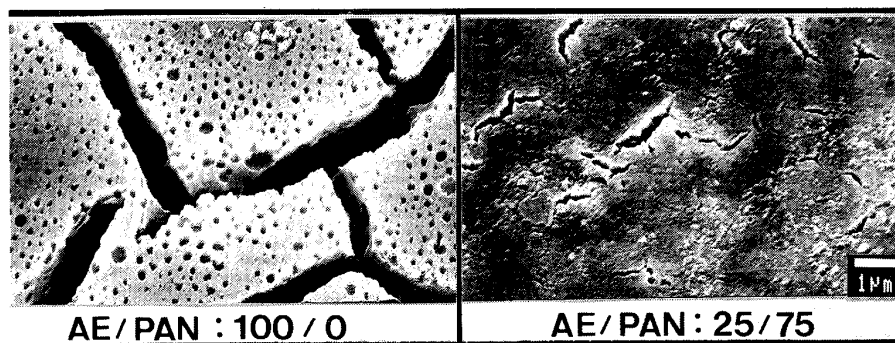


Photo. 6. SEM image of insulating coatings after heating for 2 h at 750°C.

ホールが多数形成されている。このブローホールは樹脂成分の熱分解によって発生するもので⁵⁾、耐熱性に優れた PAN を多量含有する AE/PAN 複合組成のものが溶接性においても優れた特性を示すものと考えられる。

なお、複合系絶縁皮膜の溶接性評価は通常 80 cm/min から 100 cm/min の溶接速度で行われている⁶⁾。

3.3.5 耐食性および耐熱性

塩水噴霧試験および湿潤試験後の発錆状態を Photo. 5 に示す。両試験結果において、絶縁皮膜に微細クレーターを多数形成している AE 単独系では赤錆が著しい。これに対し微細クレーターの形成が認められない AE/PAN 複合組成では赤錆は発生していない。

また Photo. 6 は耐熱試験後の絶縁皮膜の SEM 像を示す。樹脂成分が AE 単独系、AE/PAN 複合組成いずれも耐熱試験後のスティッキングは認められなかったが、絶縁皮膜の表面状態には著しい差が認められた。

樹脂成分が AE 単独系のものには多数のクレーターと大型のクラックが形成されており、これが絶縁皮膜の発粉の原因になることが考えられる。これに対し AE/PAN 複合組成では発粉の原因になると思われる欠陥は少ない。これは PAN がアクリル樹脂に比較し加熱によって炭素環構造が発達し⁷⁾⁸⁾、加熱時の重量減少が少ない⁹⁾ ためと推定される。

3.3.6 耐冷媒性

Table 3 は耐冷媒試験後、試験片を浸漬した Sample oil 中へ溶出した絶縁皮膜成分量 (Cr, Mg, B) を Blank oil および耐冷媒試験前の冷凍機油 (Oil before test) の分析結果と比較示した。樹脂成分が AE 単独系では B が溶出しているが、AE/PAN 複合組成では絶縁皮膜成分の溶出は認められない。

Table 4 は耐冷媒試験後の冷凍機油の劣化状態を評価するための色調、粘度、酸価、ケン化価の測定結果を示す。冷凍機油の酸化劣化を促進させる要因として、本試験では熱、金属 (試験片) が考えられる。

粘度は一般に酸化の進行に伴って増大するが、本試験

Table 3. Amount of dissolved ion from the insulating coatings into refrigerating machine oil.

Items		Dissolved ion (ppm)		
		Cr	Mg	B
Oil before test		<0.5	<0.5	<0.5
AE/PAN : 100/0	Blank oil	<0.5	<0.5	0.5
	Sample oil	<0.5	<0.5	1.9
AE/PAN : 25/75	Blank oil	<0.5	<0.5	<0.5
	Sample oil	<0.5	<0.5	<0.5

Table 4. Deterioration of refrigerating machine oil.

Items		Color	Viscosity cSt (40°C)	Acid value (mg KOH/g)	Saponifi- cation value (mg KOH/g)
Oil before test		0.5	46.5	<0.05	<1
AE/PAN : 100/0	Blank oil	1	40.9	0.35	9
	Sample oil	1	39.6	0.39	12
AE/PAN : 25/75	Blank oil	1	46.8	0.11	2
	Sample oil	1	43.6	0.11	4

では試験前の冷凍機油に比べ低下している。これは冷媒のフロンガスが若干冷凍機油中に溶解するためと考えられる。また冷凍機油の酸化劣化をあらわす酸価は、試験前の冷凍機油と Blank oil の分析結果から加熱による影響が大きく、また試験チャンスによる Blank oil の分析値にもばらつきがあり試験片による差異を明確にすることはできなかった。ケン化価も同様の傾向を示しているが、前述した絶縁皮膜成分の溶出量では AE 単独系に比べ AE/PAN 複合組成の方が B の溶出量が少ない傾向が認められた。

Table 5 は冷媒放出に使用した蒸留水中の Cl⁻ の分析結果を示す。高温の絶縁皮膜塗装板に冷媒 (CHF₂Cl) が長時間接した場合、冷媒は分解し Cl₂ を生じる。この Cl 量の分析結果においても AE 単独系に比べ AE/PAN 複合組成の方が少ない傾向が認められた。

3.3.7 密着性

Table 5. Amount of Cl^- generated by decomposition of R-22 (CHF_2Cl) in refrigerant test.

Resin composition	Cl^- (mg)
AE/PAN : 100/0	270
AE/PAN : 25/75	190

Table 6. Relation between composition of insulating coatings and adhesion.

Samples	Resin compositions	Adhesion			
		180° bend		T bend	
		5R	3R	4t	2t
Before test	AE/PAN : 100/0	Very good	Poor	Poor	Poor
	AE/PAN : 25/75	Very good	Very good	Good	Poor
After oil test	AE/PAN : 100/0	Very good	Poor	Poor	Poor
	AE/PAN : 25/75	Very good	Very good	Good	Poor
After refrigerant test	AE/PAN : 100/0	Very good	Poor	Poor	Poor
	AE/PAN : 25/75	Very good	Very good	Good	Poor

Table 6 に耐冷媒性試験後、耐油性試験後および試験前の絶縁皮膜塗装板の密着性試験結果を示す。試験前の状態において AE 単独系に比べ AE/PAN 複合組成のものが密着性も優れている。また耐冷媒性試験後、耐油性試験後における絶縁皮膜の密着性の低下はいずれの樹脂成分系においても認められなかった。

4. 結 言

無方向性電磁鋼板用絶縁皮膜の特性向上を目的に CrO_3 , MgO , H_3BO_3 系水溶液に樹脂成分として PAN および AE を添加し、樹脂成分が塗装性や乾燥条件などの製造条件および塗装、乾燥後の絶縁皮膜特性に与え

る影響を調べた結果を得た。

1) PAN の水分散体は乳化剤や分散剤を含有していないため、組成物中の PAN 量が増加するほど組成物の発泡性は低下し、塗装作業性を容易にする。

2) 樹脂成分が AE 単独系では、絶縁皮膜に微細クレーターなど皮膜欠陥を形成しやすいが、PAN/AE 複合組成にすることにより微細クレーターの形成は認められない。これは PAN 粒子の熔融温度が高く、皮膜の乾燥温度においても粒子状態を維持するため、皮膜内部からの水蒸気の放散が容易であるためと考えられる。

3) 樹脂成分組成は PAN 量が 25% から 75% が適正であり、この範囲内において、層間抵抗、耐食性、TIG 溶接性、耐熱性などの皮膜特性が向上した。特性の向上は PAN 粒子が皮膜表面に均一な突起を形成すること、皮膜に微細クレーターなど皮膜欠陥を形成しないこと、および PAN 粒子が耐熱性に優れているためと考えられる。

4) 樹脂成分が PAN 単独系では連続打抜き性が低下するが、PAN/AE 複合組成にすることにより優れた連続打抜き性が得られた。

文 献

- 1) 丹田俊邦, 市 智之, 森戸延行, 入江敏夫, 嶋中 浩: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1010
- 2) 原崎勇次: コーティング工学 (1971), p. 286
- 3) 牧 良三: 高分子, 17 (1968), p. 857
- 4) 日本電気工業会技術資料, 110 (1976), p. 17
- 5) 中村元治, 岡田 弘, 松井 清, 北山 実: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1000
- 6) 水野広国, 小川正浩: 日本鋼管技報, 61 (1973), p. 345
- 7) 宮道一夫, 片山将道: 織学誌, 23 (1967), p. 342
- 8) M. A. GEIDERIKH, B. E. DAVYDOV, B. A. KRENTSEL, I. M. KUSTANOVICH, L. S. POLAK, A. V. TOPCHIEV and R. M. VOITENKO: J. Polymer Sci, 54 (1961), p. 621
- 9) N. GRASSIE and R. MCGUCHAN: Europ. Polym. J., 8 (1972), p. 257